

⑩ 日本国特許庁(J.P.)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-81437

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)4月14日

C 08 L 23/28
// C 08 J 3/24
F 16 L 11/04

LDA
CES

6609-4J
8115-4F
6705-3H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 耐メタノール性に優れたゴム製品

⑯ 特 願 昭60-220768

⑰ 出 願 昭60(1985)10月3日

⑱ 発 明 者	渡 辺	純 一	尼崎市元浜町2丁目81
⑱ 発 明 者	門 松	誠 司	豊中市東豊中町6-8番47-306号
⑱ 発 明 者	三 隅	好 三	泉南市幡代584番地23号
⑲ 出 願 人	日産自動車株式会社		横浜市神奈川区宝町2番地
⑲ 出 願 人	大阪曹達株式会社		大阪市西区江戸堀1丁目10番8号
⑳ 代 理 人	弁理士 門 多 透		

明 細 書

1. 発明の名称 耐メタノール性に優れたゴム製品

2. 特許請求の範囲

(1) 重量平均分子量が50,000以上のポリエチレンを水性懸濁法によって塩素含量25~45重量%まで塩素化した実質的に非晶質の塩素化ポリエチレンゴムを主材とする組成物を成形もしくは架橋成形してなり、メタノール中に40℃で48時間浸漬した場合の体積膨張度が20容量%以下である耐メタノール性に優れたゴム製品

(2) 原料ポリエチレンが低圧法による高密度ポリエチレンである特許請求の範囲第1項記載の製品。

(3) 原料ポリエチレンの重量平均分子量が50,000~300,000である特許請求の範囲第1項もしくは第2項記載の製品。

(4) 耐メタノールゴム製品が自動車用エンジン部品、特に燃料用のゴムホース、燃料容器である特許請求の範囲第1項記載の製品。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は耐メタノール性に優れた塩素化ポリエチレンを主材とするゴム製品に関する。

(従来技術)

現在自動車エンジン用の燃料としては主にガソリンが使用されている。しかし近年に至って公害問題、資源問題あるいは経済性の見地から、ガソリンの代替燃料としてガソリンにメタノールあるいはエタノールを添加した混合燃料、さらにはメタノールあるいはエタノールのみを燃料として動くエンジンの開発がなされており既に実用化の段階に入っている。ただし日本においては資源問題および経済性の点からエタノールよりもメタノールでの開発が中心に行われている。また燃料電池にもメタノールを用いることが実用化されつつある。それに伴い現在燃料用として主に使用されているニトリルゴムホースをそのままメタノール燃料に対して使用すると、ガソリンのみの場合よりもゴムホースの膨

間が大きくまた劣化が早まる等の種々の問題が生じ実用に耐えないことが判明した。

すなわち膨潤のためにホースの組成中の金属、硫黄等が長時間使用中に抽出され、燃料フィルターへの目詰まりが生じ、さらにホース連結部等の金属面では抽出された成分によって腐食が発生するという問題点がある。またこれらの成分の抽出と共に老化防止剤等他の成分も同時に抽出されゴムホースの劣化も促進される。またニトリルゴムはジェン系ゴムであるので、本質的に耐熱性、耐オゾン性に劣り、エンジン近傍の高温雰囲気中で使用される燃料ホースとして欠陥を有する。

通常ゴム組成物を耐メタノール性のゴム管や容器として使用する場合これらのゴム組成物が満たされねばならない特性及び物性条件としては以下の事項が挙げられる。

まず定性的な試験方法としてはゴム組成物を所定の温度で一定時間メタノールに浸漬した場合のゴム組成物の膨潤度、表面性の変化により判

定が可能である。実質的な試験条件及び規格としてはゴム製品をメタノールに40℃で48時間浸漬した場合、体積膨潤度が20容量%以下、好ましくは10容量%以下であることが必要である。体積膨潤度がこれ以上の値になるとゴム組成物中の金属、硫黄等が抽出され易くなる。次にメタノール浸漬の前後で、JIS K 6301によって試験される引張り強度、伸び硬さ等の機械的物性に变化の少ないことが必要である。さらにメタノールのゴム製品の組成内部透過による揮散性の少ないことが必要である。さらにメタノール使用時において要求される諸物性、例えば耐熱性、耐寒性、耐オゾン性、耐候性、耐燃性等を兼ね備えていなければならない。また実用的には純粋なメタノールのみならずメタノールにガソリンを添加した燃料を使用する場合もあり得るため、通常ガソリンを20容量%までの範囲で混合したガソリン添加メタノールに対しても同様の耐性を有することが要求される。

現在他の特性も満足しかつメタノールに耐え

- 3 -

うるゴムとしてはフッ素系ゴムが知られているのみで、このものは高価であるため、これに代る耐メタノール性のゴム製品の出現が望まれていた。

(発明の目的)

本発明者らは上記の諸点に鑑み、メタノールに対する耐性を有するゴム物質を種々検討した結果、特定の分子量および塩素含量を有する塩素化ポリエチレンを主材としたゴムがその目的にきわめて適合する物性を見ていることを見出し本発明を完成したものである。

(発明の構成)

本発明はすなわち重量平均分子量が50,000以上のポリエチレンを水性懸濁法によって塩素含量25~45重量%まで塩素化した実質的に非晶質の塩素化ポリエチレンゴムを主材とする組成物を成形もしくは架橋成形してなり、メタノール中に40℃で48時間浸漬した場合の体積膨潤度が20容量%以下である耐メタノール性に優れたゴム製品である。

- 5 -

- 4 -

本発明におけるゴム製品とは前記のごとき自動車用燃料ホースの他燃料タンク等に使用される耐メタノール性の要求される容器を指す。

本発明において原料ポリエチレンの重量平均分子量が50,000未満の場合はゴム管あるいは容器とした場合、強度的に不十分であり、またメタノール浸漬中に一部溶解する可能性があるもので通常平均分子量の大きい方が好ましいが、過大であると成形加工性、特に高粘性による押出し加工性等の低下が生じるため、重量平均分子量が300,000未満の原料ポリエチレンを使用するのが適当である。特に好ましい分子量は70,000~200,000の範囲である。

本発明で用いられる塩素化ポリエチレンは実質的に非晶質のゴムであり、粉末状ポリエチレン好ましくは低圧法による高密度ポリエチレンを水性懸濁法により原料ポリエチレンの融点付近の高温下で塩素化することによって製造される。すなわち粒度20~300メッシュのポリエチレン粉末を水性懸濁下に110~140℃において

- 6 -

加圧下に塩素含有量25～45重量%好ましくは30～45重量%まで塩素化せしめる。

ポリエチレンを有機溶媒中に溶解して塩素化する方法は、本発明に用いるポリエチレンの重量平均分子量が50,000以上という条件のため塩素化時に高粘性となり、これを防ぐためには膨大な量の有機溶媒が必要となり、また塩素化物の物性も劣るため不適当である。また塩素化ポリエチレンの塩素含有量が25重量%未満の場合は原料ポリエチレンの結晶が残存し、また45重量%を超えると塩素化ポリエチレンゴムの硬度は逆に塩素含有量の増加とともに急激に増大し柔軟なゴムが得られない。このように本発明において耐メタノール性のゴム製品を製造するためには塩素化ポリエチレンゴムの硬度がJIS Aで20～90の範囲にあることが望ましくそのためには上記のごとく原料ポリエチレンの選択、水性懸濁高温塩素化による塩素含有量の特定は最も重要な要素である。このようにして得られた塩素化ポリエチレンゴムは実質的に非晶質、

- 7 -

によりゴム管あるいは容器に成形した後、蒸気缶、エアバス、あるいは赤外線、マイクロウェーブ等による加熱等任意の方法が採用される。以下実施例、比較例を示すが、例中成分%、部はいずれも重量基準である。

実施例 1～6

重量平均分子量 150,000、密度約 0.947の低圧法によるポリエチレン粉末を加圧下、水性懸濁液中 125～130℃において塩素含有量35～42%まで塩素化した。この様にして得られた塩素化ポリエチレンゴムを実施例1～6で使用した。

第1表に示す各組成物を80℃のミキシングロールで15分間混練しシート化したものを金型に入れ 180℃、100kg/cm²で30分間加熱して各架橋物を得た。得られた架橋物の物性試験を行いその結果を第2表に示す。また上記の架橋物を長方形に切り約3gのサンプルを用意した。その後ソックスレー抽出器でメタノール抽出を8時間行い、抽出減量、抽出液中の金属及び硫黄を定量した。その結果を第3表に示す。

- 9 -

すなわち示差定置熱量測定法(DSC)による残存結晶が 2.0cal/g 以下のものである。

このようにして得られる塩素化ポリエチレンゴムは後述の他の配合物とともに成形して耐メタノール性の管あるいは容器等所定の製品を得ることもできるが、架橋反応によってさらに高性能化して使用することが好ましい。架橋剤としては有機過酸化物、チオウレア誘導体、チウラムスルフィド類、トリチオールトリアジン化合物等が使用される。他の配合剤としては当該技術分野において通常行われているような各種の充填剤、補強剤、可塑剤、加工助剤、老化防止剤、顔料、離型剤、発泡剤等を任意に配合することができる。

配合手段としては従来ゴム加工分野において利用されている任意の手段、例えばミキシングロール、パンバリーミキサー、各種ニーダー等が使用される。架橋は通常 120～200℃において 0.5～60分間加熱することにより行われる。成形あるいは架橋成形の方法としては押出成形

- 8 -

実施例 7

重量平均分子量 70,000、密度約 0.855の低圧法によるポリエチレン粉末を加圧下、水性懸濁液中 122～127℃において塩素含有量40%まで塩素化した。

この様にして得られた塩素化ポリエチレンゴムに第1表に示す配合を行い、実施例1～6と同様な方法で架橋物を得た。この架橋物の物性試験を行いその結果を第2表に示す。また前例と同様の抽出試験を行いその結果を第3表に示す。

比較例 1

重量平均分子量 40,000、密度約 0.957の低圧法によるポリエチレン粉末を加圧下、水性懸濁液中 120～128℃において塩素含有量39%まで塩素化した。

この様にして得られた塩素化ポリエチレンゴムに第1表に示す配合を行い、実施例1～6と同様な方法で架橋物を得た。この架橋物の物性試験を行いその結果を第3表に示す。

- 10 -

比較例 2

ニトリルゴム（日本合成ゴム社製、「N-220S」、アクリルニトリル含量40%）に第1表に示した配合を行い、実施例1～6と同様な方法で架橋物を得た。その架橋物の物性試験を行いその結果を第2表に示す。また前例と同様の抽出試験を行いその結果を第3表に示す。

実施例 8

実施例1～6で製造した塩素化ポリエチレンゴム 100部にSRFカーボンブラック60部、トリオクチルトリメリテート20部、酸化マグネシウム 5部、トリアリルイソシアヌレート 2部、ジクミルパーオキシド 2.5部を配合し、ニーダーを使用して80℃で5分間混練り、リボン出しを行った後 $L/D=15$ 、径40mmの押出し機を使用しスクリュース部設定温度70℃、押出し部設定温度90℃、スクリュース回転数30rpmの条件で押出しを行い、外径15mm、内径9mmのゴム管を得た。このようにして成形したゴム管を適当な長さに切りメタノールに40℃で48時間浸漬し体積

膨潤度を測定すると4.9容量%であった。

実施例 9

実施例8で使用したものと同じ組成物をフロ－成形機を使用して厚み6mm、内容量2lの容器を作った。その後蒸発缶で160℃で30分間架橋を行った。この様にして得られた容器中にメタノールを満たし40℃で48時間放置した後、体積膨潤度を測定すると2.9容量%であった。

実施例 10

重量平均分子量200,000、密度約0.945の低圧法によるポリエチレン粉末を加圧下、水性懸濁液中130～138℃において塩素含有量31%まで塩素化した。この様にして得られた塩素化ポリエチレンゴム100部に対しSRFカーボンブラック30部を加え実施例8で使用した押出し機を使用しスクリュース部設定温度75℃、押出し部設定温度100℃、スクリュース回転数15rpmの条件で押出しを行い、外径16mm、内径10mmのゴム管を得た。このようにして成形したゴム管を適当な長さに切り、メタノール中に40℃、48時間

- 1 1 -

浸漬し体積膨潤度を測定すると4.0容量%であった。

- 1 2 -

- 1 3 -

第 1 表

組成 (部)	実 施 例							比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
塩素化ポリエチレンゴム (1)	100	100	100	100	100	100			
同 (2)							100		
同 (3)								100	
塩素含有量 (%)	40	40	40	42	35	35	40	39	
ニトリルゴム									100
SRFカーボンブラック	30	30	30	30	30	30	30	30	45
酸化マグネシウム	5			5			5	5	
水酸化カルシウム		5			5				
酸化鉛			10			10			
酸化亜鉛									5
トリアリルイソシアヌレート	2	2	2						
ジクミルパーオキサイド	2.5	2.5	2.5						
ジシクロヘキシルアミン				1	1	1		1	
トリチオシアヌル種				1	1	1		1	
ステアリン酸									1
ジベンゾチアザルスルフィド									1.5
N-シクロヘキシル-2-ベンゾ									
チアザルスルフェンアミド									2
硫黄									0.5

注) (1) 原料ポリエチレン重量平均分子量 150,000

(2) " 70,000

(3) " 40,000

- 1 4 -

第 2 表

	実 施 例							比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
基礎物性									
100%モジュラス (kg/cm ²)	37	28	28	44	45	30	38	22	33
300%モジュラス (kg/cm ²)	204	154	185	152	177	102	113	68	144
引張り強さ (kg/cm ²)	258	232	234	204	193	213	120	76	191
伸び (%)	385	450	375	400	375	530	330	360	410
硬さ (JISA)	68	65	67	74	73	71	71	70	69
耐メタノール性									
(メタノール40℃×48時間)									
引張り強さ変化率 (%)	-9	-3	0	-8	-4	-3	-3	-8	-80
伸び変化率 (%)	-5	+1	+11	+10	-1	-2	-3	-9	-58
硬さ変化 (ポイント)	-5	-4	-6	-5	-4	-8	-5	-8	-7
体積膨潤度 (%)	6.7	5.5	1.6	5.7	5.9	3.7	6.0	6.1	20.3
(メタノール/燃料油C-90/10									
40℃×48時間)									
引張り強さ変化率 (%)	-29	-29	-11	-29	-33	-25	-40	-50	-73
伸び変化率 (%)	-19	-22	-1	-15	-21	-5	-25	-33	-48
硬さ変化 (ポイント)	-10	-12	-8	-12	-10	-12	-12	-14	-11
体積膨潤度 (%)	16.3	16.9	7.4	17.6	17.3	12.6	18.0	18.4	32.0

注) JISK6301判定法による。

- 1 5 -

第 3 表

	実 施 例							比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
架橋物抽出結果 抽出減量 (%)	0.3	0.9	0.7	0.1	0.4	0.6	0.3	0.7	2.4
抽出金属	Mg	Ca	Pb	Mg	Ca	Pb	Mg	Mg	Zn
サンプル1g当りの 金属抽出量 (mg)	7×10^{-3}	2.1×10^{-2}	検出せず	3.7×10^{-3}	2.1×10^{-2}	検出せず	6.5×10^{-3}	1.4×10^{-2}	7.5×10^{-1}
サンプル1g当りの 硫黄抽出量 (mg)	—	—	—	3.7×10^{-1}	3.2×10^{-1}	4.2×10^{-1}	5.9×10^{-1}	5.5×10^{-1}	8.6×10^{-1}

- 16 -

以上の実施例、比較例により本発明に係る塩素化ポリエチレングム製品は耐メタノール性、及び燃料油を混合した耐メタノール性がニトリルゴム（比較例2）より格段に優れている。また重量平均分子量の小さい塩素化ポリエチレングム組成物（比較例2）は耐メタノール性においては良好であるが他の基礎物性の点で明らかに遜色が認められる。

（発明の効果）

本発明によれば、メタノール及び燃料油を含むメタノールに対する耐性に優れ、かつ他の基礎物性も良好な塩素化ポリエチレングム製品およびその架橋製品が得られる。

これらの特性は自動車エンジンの燃料ホースあるいは蓄電池用の燃料タンクの内装材として最適であり、かつフッ素系ゴムに比較して製法も簡単で経済的に有利であり工業的価値が大である。

出 願 人 日産自動車株式会社
大阪豊通 株式会社

- 17 -

—258—

(54) RUBBER GOODS HAVING EXCELLENT METHANOL RESISTANCE

(11) 62-81437 (A) (43) 14.4.1987 (19) JP
 (21) Appl. No. 60-220768 (22) 3.10.1985
 (71) NISSAN MOTOR CO LTD(1) (72) JUNICHI WATANABE(2)
 (51) Int. Cl.⁴. C08L23/28//C08J3/24,F16L11/04

PURPOSE: To provide rubber goods having excellent methanol resistance and useful as fuel hoses for automobile engines and interior finish materials of fuel tanks for batteries, by (crosslinking) molding a compsn. mainly composed of a specified chlorinated polyethylene rubber.

CONSTITUTION: Polyethylene powder having a weight-average MW of 50,000 or above, pref. 50,000~300,000 and a particle size of 20~300 mesh is suspended in an aq. medium and chlorinated at 110~140°C under pressure to obtain a chlorinated polyethylene rubber which has a chlorine content of 25~45wt% and a hardness of 20~90 according to JIS-A and is substantially non-crystalline and in which a residual crystal is 2.0cal/g or below when measured with a differential scanning calorimeter. If desired, said rubber is blended with a filler, a reinforcing agent, a plasticizer, a processing aid, an antioxidant, a pigment, etc. As required, a crosslinking agent (e.g., a thiourea derivative) is added to the resulting compsn. and the compsn. is crosslinked at 120~200°C and molded to obtain rubber goods which has a degree of volume swelling of 20vol% or below, when immersed in methanol at 40°C for 48hr.

(54) GLASS FIBER-REINFORCED STYRENE RESIN COMPOSITION

(11) 62-81438 (A) (43) 14.4.1987 (19) JP
 (21) Appl. No. 60-221389 (22) 4.10.1985
 (71) DAINIPPON INK & CHEM INC (72) MITSUGI YANAGISAWA(2)
 (51) Int. Cl.⁴. C08L25/06,C08K7/14,C08L25/08

PURPOSE: To provide the titled compsn. having excellent strength and grease resistance, by blending a PS resin with a styrene/methacrylic acid copolymer resin and glass fiber having a specified length.

CONSTITUTION: A mixture of 50~95wt% PS resin (A) which is a mixture of at least two members selected from the group consisting of various PS resins having a weight-average MW of 100,000~600,000 and a rubber content of 0~20wt%, and 50~5wt% styrene/methacrylic acid copolymer resin (B) which is a copolymer of 97~50wt% styrene monomer with 3~50wt% methacrylic acid is blended with 5~40% (based on the amount of the mixture of the components A and B) glass fiber (C) which is a chopped strand which has a length of 2~10mm and pref. bundled into a stick having a diameter of 0.5~3mm. If desired, the surface of the glass fiber is treated with a coupling agent (e.g., an aminosilane). If desired, a colorant, a flame retarder, an ultraviolet absorber, a parting agent, etc., may be added thereto.

(54) FLAME-RETARDANT POLYVINYL CHLORIDE COMPOSITION

(11) 62-81439 (A) (43) 14.4.1987 (19) JP
 (21) Appl. No. 60-222316 (22) 5.10.1985
 (71) SUMITOMO ELECTRIC IND LTD (72) MAMORU KONDO
 (51) Int. Cl.⁴. C08L27/06,C08K3/22,C08K3/26,C08K5/11,C08K7/00

PURPOSE: To provide the titled compsn. which has excellent flame retardance and scarcely emits any halogen gas during combustion, by blending PVC with a specified plasticizer, Sb₂O₃ and an inorg. filler.

CONSTITUTION: PVC (A) is blended with a plasticizer (B) selected from the group consisting of adipic esters, sebacic esters and azelaic esters, 1~20pts.wt. Sb₂O₃ (C), 15~80pts.wt. inorg. filler (D) selected from the group consisting of CaCO₃ and clay and optionally, a stabilizer, a colorant, a processing aid, etc. to obtain a flame-retardant PVC compsn. The compsn. is useful as an insulating material for wires, a sheathing material for cables, etc.